

CM 2596M

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: 82110194.6

⑤① Int. Cl.³: **A 61 K 7/13**

㉔ Anmeldetag: 05.11.82

③① Priorität: 13.11.81 DE 3145141

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.05.83 Patentblatt 83/21

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

⑦② Erfinder: Konrad, Günter, Dr.
Feuerbachweg 12
D-4010 Hilden(DE)

⑦② Erfinder: Maak, Norbert, Dr.
Liebigstrasse 18
D-4040 Neuss(DE)

⑤④ **Haarfärbemittel.**

⑤⑦ Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationshaarfärbstoffen mit einem Gehalt an 2,6-Dichlor-4-aminophenol als Entwicklerkomponente enthalten als Kupplersubstanz mindestens eine Verbindung aus der Gruppe α -Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylendiamin und ggf. weitere übliche Entwickler- und Kupplersubstanzen sowie ggf. übliche direkt ziehende Farbstoffe, wobei 0,2-5 (1 - 3) Gew.-% an Entwickler/Kuppler-Kombination eingesetzt werden. Die erzielbaren tiefblauen bis schwarzblauen Haarfärbungen erleiden durch Einwirkung von Dauerwellpräparaten auf Basis von Thio glykolat oder Sulfit keine Farbveränderung ins Grünstichige.

Henkelstraße 67

4000 Düsseldorf, den 10. November 1981

0079540

HENKEL KGaA

ZR-FE/Patente

Dr. JG/To

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6421 EP

"Haarfärbemittel"

5 Gegenstand der Erfindung sind Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren, welche als Entwicklerkomponente 2.6-Dichlor-4-aminophenol enthalten und die durch Einwirkung von Dauerwellpräparaten auf Basis von Thio- glycolat oder Sulfit keine Farbveränderung erleiden.

10 Für das Färben von Haaren werden bevorzugt sogenannte Oxidationsfarben verwendet, die durch oxidative Kupplung einer Entwicklerkomponente mit einer Kupplerkomponente entstehen, da diese meist sehr intensive Farben mit befriedigenden Echtheitseigenschaften ergeben. Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise Stick-
15 stoffbasen, wie z.B. p-Phenylendiaminderivate, Diaminopyridine, 4-Aminopyrazolon-derivate, heterocyclische Hydrazone oder Tetraaminopyrimidine verwendet. Als sogenannte Kupplerkomponenten werden m-Phenylendiaminderivate, Phenole, Naphthole, Resorcinderivate und Py-
20 razolone genannt. Gute Oxidationshaarfärbemittel müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen:

Sie müssen bei der oxidativen Kupplung mit den jeweiligen Entwickler- bzw. Kupplerkomponenten die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität ausbilden.

...

Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen und sollen darüber hinaus in toxi-
kologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich
sein. Weiterhin ist von Bedeutung, daß auf dem zu fär-
benden Haar möglichst kräftige und den natürlichen
Haarfarbnuancen weitgehend entsprechende Farbtöne er-
halten werden. Ferner kommt der allgemeinen Stabilität
der gebildeten Farbstoffe sowie deren Lichtechtheit,
Waschechtheit und Thermostabilität ganz besondere Be-
deutung zu, um Farbverschiebungen von der ursprüngli-
chen Nuance oder gar Farbumschläge in andere Farbtöne
zu vermeiden.

Die vorgenannten Voraussetzungen werden von Oxidations-
haarfarben mit 2.6-Dichlor-4-aminophenol als Entwickler-
komponente weitgehend erfüllt. 2.6-Dichlor-4-amino-
phenol ist als Entwicklerkomponente von besonderem Wert,
da sich mit zahlreichen bekannten Kupplerkomponenten
Farbtöne von großem Nuancenumfang und hoher Brillanz herstellen lassen. Die Erzeu-
gung blauer Farbtöne ist vor allem zur Durchführung
dunkler bis schwarzer Haarfärbungen von besonderer Wich-
tigkeit.

Die Verwendung von 2.6-Dichlor-4-aminophenol als Ent-
wickler für Oxidationsfarbstoffe ist aus der deutschen
Patentschrift Nr. 377 288 bekannt. Dort wird ein Ver-
fahren zur Färbung von Pelzen und Haaren unter Verwen-
dung von 4-Aminophenolen als Entwickler und 2.4-Diamino-
phenolethern, z.B. 2.4-Diaminoanisol als Kuppler vorge-
schlagen. Leider ist dieses Verfahren zum Färben von
menschlichen Haaren wenig geeignet, denn es hat sich
gezeigt, daß die auf diese Weise erhaltenen blauen bis

...

- schwarzvioletten Färbungen sich unter der Einwirkung von Dauerwellpräparaten, in welchen starke Reduktionsmittel, wie z.B. Thioglycolat, enthalten sind, grün verfärben. Aber auch zahlreiche sonst übliche Kuppler-
- 5 substanzen, wie z.B. m-Phenylendiamin oder 2.4-Dimethyl-m-phenylendiamin ergeben mit 2.6-Dichlor-4-aminophenol blaue Färbungen, die bei der Einwirkung von Thioglycolat-Lösung nicht nur verblassen, sondern nach grün umschlagen.
- 10 Es stellte sich daher die Aufgabe, geeignete Kupplerkomponenten aufzufinden, die sowohl alle vorgenannten Voraussetzungen in optimaler Weise erfüllen als auch mit 2.6-Dichlor-4-Aminophenol als Entwickler zu blauen Farbstoffen führen, die unter der Einwirkung von alka-
- 15 lischen Thioglycolatlösungen auf das gefärbte Haar allenfalls zu einer Farbaufhellung, nicht aber zu einer Grünverfärbung führen.
- Es wurde nun gefunden, daß man zu Oxidationshaarfärben mit einem Gehalt an 2.6-Dichlor-4-aminophenol gelangt,
- 20 welche den gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße gerecht werden, wenn man als Kupplerkomponenten mindestens eine Verbindung aus der Gruppe α -Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N.N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylendiamin verwendet. Solche
- 25 Oxidationshaarfärben ergeben intensive tiefblaue bis schwarzblaue Färbungen auf dem Haar, die unter dem Einfluß von Dauerwellpräparaten auf Basis von Thioglycolat zwar in Richtung blaugrau verblassen, nicht aber sich grünstichig verfärben. Die erfindungsgemäß einzusetzen-

...

- 4 -

den Kupplersubstanzen sind literaturbekannte Verbindungen, deren Verwendung als Kuppler für Oxidationsfarben ebenfalls ansich bekannt ist. Oxidationshaarf

5 arben auf Basis von 2.6-Dichlor-4-aminophenol als Entwicklerkomponente und wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe α -Naphthol, 1.5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N.N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylen-

10 dianilin lassen sich auch mit anderen sonst üblichen Entwickler- und Kupplersubstanzen zu zahlreichen Farbnuancen kombinieren, wobei die Verwendung solcher, mit 2.6-Dichlor-4-aminophenol blau kuppelnder Verbindungen, die nicht der erfinderischen Auswahl angehören, vermieden werden sollte, da dann mit unerwünschten Farb-

15 änderungen durch die Dauerwellbehandlung zu rechnen ist. Geeignete, mit 2.6-Dichlor-4-aminophenol zu braunen Farbnuancen kuppelnde Verbindungen sind z.B. Resorcin und 4-Chlorresorcin. Andere geeignete Kuppler sind z.B. die mit 2.6-Dichlor-4-aminophenol rot kuppelnden Verbindungen 5-Amino-2-methylphenol oder 1-Phenyl-3-acet-

20 amidopyrazolon-5.

Gegenstand der Erfindung sind daher Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationshaarfärbstoffen mit einem Ge-

25 halt an 2.6-Dichlor-4-aminophenol als Entwicklerkomponente, die als Kupplerkomponente wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe α -Naphthol, 1.5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N.N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylendianilin enthalten.

...

- 5 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Haarfärbemittel, die darüber hinaus weitere übliche Entwickler-substanzen und übliche Kupplersubstanzen sowie gegebenenfalls übliche direktziehende Farbstoffe enthalten.

5 Als weitere in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln einzusetzende Entwicklerkomponenten sind primäre aromatische Amine mit einer weiteren in p-Stellung befindlichen funktionellen Gruppe wie p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, N-Methyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-2-methyl-p-phenylendiamin, N-Ethyl-N-hydroxyethyl-p-phenylendiamin, Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-hydroxy-ethylamino-p-phenylendiamin, Methoxy-p-phenylendiamin, 2,6-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-6-brom-p-phenylendiamin, 2-Chlor-6-methyl-p-phenylendiamin, 6-Methoxy-3-methyl-p-phenylendiamin, andere Verbindungen der genannten Art, die weiterhin eine oder mehrere funktionelle Gruppen wie OH-Gruppen, NH₂-Gruppen, NHR-Gruppen, NR₂-Gruppen, wobei R einen Alkyl- oder

10 Hydroxyalkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen darstellt, ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate wie 1-Methyl-pyrrolidon-(2)-hydrazon, 4-Aminopyrazolonderivate wie 4-Amino-1-phenyl-3-carbamoylpyrazolon-5, N-Butyl-N-sulfobutyl-p-phenylendiamin, Tetraaminopyrimidine wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4,5-Diamino-2,6-bismethylaminopyrimidin, 2,5-Diamino-4-diethylamino-6-methylaminopyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-dimethylaminopyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-piperidinopyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-anilino-pyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-morpholinopyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-β-hydroxy-ethylamino-pyrimidin anzuführen.

25

30

...

- 6 -

Die als Entwicklerkomponenten oder Kupplerkomponenten in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln einzusetzen-
den aromatischen Amine können entweder als solche oder
in Form ihrer Salze mit anorganischen oder organischen
5 Säuren, z.B. als Chloride, Sulfate, Phosphate, Acetate,
Propionate, Lactate, Citrate eingesetzt werden.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die
Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren
Mengen, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstan-
10 zen, eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als
zweckmäßig erweist, so ist es jedoch nicht nachteilig,
wenn die Kupplerkomponente in einem gewissen Überschuß
oder Unterschluß zum Einsatz gelangt.

Es ist ferner nicht erforderlich, daß die Entwickler-
15 komponente und die Kupplersubstanz einheitliche Pro-
dukte darstellen, vielmehr können sowohl die Entwick-
lerkomponente Gemische der erfindungsgemäß zu verwen-
denden Entwicklerverbindungen als auch die Kupplerkom-
ponente Gemische der erfindungsgemäß einzusetzenden
20 Kupplersubstanzen darstellen.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Haarfärbe-
mittel gegebenenfalls übliche direktziehende Farbstoffe
im Gemisch enthalten, falls dies zur Erzielung gewis-
ser Farbnuancen erforderlich ist.

25 Die oxidative Kupplung, d.h. die Entwicklung der Fär-
bung, kann grundsätzlich wie bei anderen Oxidations-

...

- 7 -

haarfarbstoffen auch, durch Luftsauerstoff erfolgen. Zweckmäßigerweise werden jedoch chemische Oxidationsmittel eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin und Natriumborat sowie Gemische aus
5 derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsverbindungen mit Kaliumperoxydisulfat in Betracht.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden für den Einsatz in entsprechende kosmetische Zubereitungen
10 wie Cremes, Emulsionen, Gele oder auch einfache Lösungen eingearbeitet und unmittelbar vor der Anwendung auf dem Haar mit einem der genannten Oxidationsmittel versetzt. Die Konzentration derartiger färbender Zubereitungen an Kuppler-Entwicklerkombination beträgt 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise
15 1 bis 3 Gewichtsprozent. Zur Herstellung von Cremes, Emulsionen oder Gelen werden die Farbstoffkomponenten mit den für derartige Präparationen üblichen Bestandteilen gemischt. Als solche zusätzlichen Bestandteile sind z.B. Netz- oder Emulgiermittel vom anionischen oder nichtionogenen Typ wie Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Fettsäurealkanolamide, Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettalkohole, Verdickungsmittel wie Methylcellulose,
20 Stärke, höhere Fettalkohole, Paraffinöl, Fettsäuren, ferner Parfümöle und Haarpflegemittel wie Pantothensäure und Cholesterin zu nennen. Die genannten Zusatzstoffe werden dabei in den für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt, wie z.B. Netz- und Emulgiermittel
25 in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung.

...

- 8 -

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann, unabhängig davon, ob es sich um eine Lösung, eine Emulsion, eine Creme oder ein Gel handelt, im schwach sauren, neutralen oder insbesondere alkalischen Milieu bei einem pH-Wert von 8 bis 10 erfolgen. Die Anwendungstemperaturen bewegen sich dabei im Bereich von 15 bis 40°C. Nach einer Einwirkungsdauer von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel vom zu färbenden Haar durch Spülen entfernt. Hernach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

...

B e i s p i e l e

In den folgenden Beispielen wurde als Entwicklersubstanz 2.6-Dichlor-4-aminophenol eingesetzt.

Als Kuppler für die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel wurden eingesetzt:

K 1 : α -Naphthol

K 2 : 1.5-Dihydroxynaphthalin

K 3 : m-Aminophenol

K 4 : N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylen-
diamin

Zum Vergleich wurden die folgenden nicht erfindungsgemäßen Blaukuppler eingesetzt:

K 5 : 2.4-Diaminoanisol . -

K 6 : 2.4-Diaminophenetol

K 7 : 2.4-Diamino-butoxybenzol

K 8 : m-Phenylendiamin

K 9 : 2.4-Dimethyl-m-Phenylendiamin

...

- 10 -

Die Haarfärbemittel wurden in Form einer Cremeemulsion eingesetzt. Dabei wurden in eine Emulsion aus

10 Gewichtsteilen Fettalkoholen der Kettenlänge

$C_{12}-C_{18}$,

5

10 Gewichtsteilen Fettalkoholsulfat (Natriumsalz)
der Kettenlänge $C_{12}-C_{18}$,

75 Gewichtsteilen Wasser

10 jeweils 0,01 Mol der in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eingearbeitet. Danach wurde der pH-Wert der Emulsion mittels Ammoniak auf 9,5 eingestellt und die Emulsion mit Wasser auf 100 Gewichtsteile aufgefüllt. Die oxi-

15 dative Kupplung wurde mit 1 %iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt, wobei zu 100 Gewichtsteilen der Emulsion 10 Gewichtsteile Wasserstoffperoxidlösung gegeben wurden. Die jeweilige Färbecreme mit zusätzlichem Oxidationsmittel wurde auf

20 zu 90 % ergrautes, nicht besonders vorbehandeltes Menschenhaar aufgetragen und dort 30 Minuten belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet. Die dabei erhaltenen Färbungen sind nachstehender Tabelle zu entnehmen (vor Dauerwellbehandlung).

25 Die getrockneten, gefärbten Haarproben wurden anschließend mit einem marktüblichen Dauerwellpräparat,

...

- 11 -

5 welches 8 Gewichtsprozent Ammoniumthioglycolat, 5 Gewichtsprozent Ammoniumcarbonat, 6 Gewichtsprozent nichtionogenen Emulgator sowie freies Ammoniak in wäßriger Lösung enthält und einen pH-Wert von 8.8 aufwies, bei 27° C 30 Minuten lang behandelt. Danach wurden die Haarproben gewaschen und mit einer markt-
10 üblichen wäßrigen Fixierlösung, welche 3,5 Gewichtsprozent Kaliumbromat neben ca. 3 Gewichtsprozent Netz- und Emulgiermitteln enthielt, bei 20° C 10 Minuten lang behandelt.

Die durch diese Behandlung erzielte Verblassung bzw. Veränderung der Färbungen ist ebenfalls der Tabelle zu entnehmen (nach Dauerwellbehandlung).

...

T a b e l l e

Beispiel	Kuppler	vor Dauerwell- behandlung	nach Dauerwell- behandlung
1	K 1	tintenblau	graublau
2	K 2	blau	graublau
3	K 3	dunkelblau	graublau
4	K 4	blau	graublau
5	K 5	schwarzblau	mattgrün
6	K 6	schwarzblau	mattgrün
7	K 7	schwarzblau	mattgrün
8	K 8	schwarzblau	mattgrün
9	K 9	schwarzblau	mattgrün

- 13 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 5 1. Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationshaarfärbstoffen mit einem Gehalt an 2.6-Dichlor-4-aminophenol als Entwicklerkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß als Kupplerkomponente mindestens eine Verbindung aus der Gruppe α -Naphthol, 1.5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylendiamin enthalten ist.
- 10 2. Haarfärbemittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt weiterer, üblicher Entwicklersubstanzen und üblicher Kupplersubstanzen sowie gegebenenfalls üblicher direktziehender Farbstoffe.
- 15 3. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Entwickler-Kuppler-Kombination von 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 1 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Mittel.

(18)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 079 540
A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82110194.6

(61) Int. Cl.³: **A 61 K 7/13**

(22) Anmeldetag: 05.11.82

(30) Priorität: 13.11.81 DE 3145141

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.05.83 Patentblatt 83/21

(88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 09.11.83

(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: Konrad, Günter, Dr.
Feuerbachweg 12
D-4010 Hilden(DE)

(72) Erfinder: Maak, Norbert, Dr.
Liebigstrasse 18
D-4040 Neuss(DE)

(54) **Haarfärbemittel.**

(57) Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationshaarfärbestoffen mit einem Gehalt an 2,6-Dichlor-4-aminophenol als Entwicklerkomponente enthalten als Kupplersubstanz mindestens eine Verbindung aus der Gruppe α -Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylendiamin und ggf. weitere übliche Entwickler- und Kupplersubstanzen sowie ggf. übliche direkt ziehende Farbstoffe, wobei 0,2 - 5 (1 - 3) Gew.-% an Entwickler/Kuppler-Kombination eingesetzt werden. Die erzielbaren tiefblauen bis schwarzblauen Haarfärbungen erleiden durch Einwirkung von Dauerwellpräparaten auf Basis von Thioglykolat oder Sulfit keine Farbveränderung ins Grünstichige.

EP 0 079 540 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0079540
Nummer der Anmeldung

EP 82 11 0194

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ²)
D, Y	DE-A- 377 288 (AGFA) * Insgesamt *	1-3	A 61 K 7/13
Y	--- DE-A-1 907 322 (THERACHEMIE) * Seite 1, Zeilen 1-4; Seite 5, Zeilen 6-22 *	1-3	
Y	--- EP-A-0 002 828 (HENKEL) * Seite 2, Zeile 17 - Seite 6, Zeile 25; Ansprüche *	1-3	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-07-1983	Prüfer BENZ K. F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPA Form 1503 03 82